

SURFACE-TREATED ALUMINUM MATERIAL FOR TWO-PIECE CAN AND PRODUCTION OF SURFACE-TREATED ALUMINUM MATERIAL FOR TWO-PIECE CAN

Publication number: JP11012762 (A)

Also published as:

Publication date: 1999-01-19

JP3703944 (B2)

Inventor(s): YAMAGUCHI KEITARO +

Applicant(s): MITSUBISHI ALUMINIUM +

Classification:

- international: C25D11/04; C23C28/04; C25D11/06; C25D11/18; C25D11/04;
C23C28/04; C25D11/18; (IPC1-7): C23C28/04; C25D11/04;
C25D11/06; C25D11/18

- European:

Application number: JP19970169303 19970625

Priority number(s): JP19970169303 19970625

Abstract of JP 11012762 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface-treated aluminum material for a two-piece can to hold beverage, etc., and its production method by which the feathering around the can tab is prevented, an org resin film is not released even when worked for canning, any trouble is not caused in food sanitation, and the aluminum odor is not mixed in the beverage. **SOLUTION:** This surface-treated aluminum material for a two-piece can is obtained by forming a composite film consisting of a boehmite film and a nonporous anodice oxide film and contg. <>15% water on the surface of aluminum or aluminum alloy material and further laminating an org. resin film on the surface of the nonporous anodic oxide film. The thickness of the boehmite film is controlled to 1,000 to 10,000 &angst and that of the acidic oxide film to 50 to 1,500 &angst .

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-12762

(43)公開日 平成11年(1999)1月19日

(51)Int.Cl.⁶
 C 2 3 C 28/04
 C 2 5 D 11/04
 11/06
 11/18

識別記号
 3 0 2
 3 1 2

F I
 C 2 3 C 28/04
 C 2 5 D 11/04
 11/06
 11/18

3 0 2
 C
 3 1 2

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L. (全8頁)

(21)出願番号 特願平9-169303

(71)出願人 000176707

三井アルミニウム株式会社
東京都港区芝2丁目3番3号

(22)出願日 平成9年(1997)6月25日

(72)発明者 山口 恵太郎
静岡県裾野市平松85 三井アルミニウム株
式会社技術開発センター内
(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 2ピース缶用の表面処理アルミニウム材及び2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、飲料等を収納するアルミニウム缶に使用する表面処理アルミニウム材であって、缶タブの周辺でのフェザーリングを防ぎ、製缶のための加工を施しても有機樹脂膜の剥離を防ぎ、食品の衛生においても問題を生じず、アルミニウム臭が飲料に混入することがない2ピース缶用の表面処理アルミニウム材とその製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に、ペーマイト皮膜と無孔質陽極酸化皮膜とからなる含水量が15%以下の複合皮膜が形成され、該ペーマイト皮膜は厚さが1000~10000Åであり、該無孔質陽極酸化皮膜は厚さが50~1500Åであり、更に、前記無孔質陽極酸化皮膜の表面に有機樹脂膜をラミネートしてなる2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を採用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に、厚さが1000~10000人のペーマイト皮膜と、厚さが50~1500人の無孔質陽極酸化皮膜とからなる含水量が15重量%以下の複合皮膜が形成され、前記無孔質陽極酸化皮膜はペーマイト皮膜の下地層として設けられていることを特徴とする2ピース缶用の表面処理アルミニウム材。

【請求項2】 請求項1に記載の表面処理アルミニウム材の前記複合皮膜の表面に、有機樹脂膜をラミネートしてなることを特徴とする2ピース缶用の表面処理アルミニウム材。

【請求項3】 アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面にペーマイト処理を施してペーマイト皮膜を形成した後、硼酸、硼酸塩、アジビン酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩、マロン酸塩の群から選ばれる1種または2種以上からなる電解質水溶液により陽極酸化処理を施して前記ペーマイト皮膜の下地層として無孔質陽極酸化皮膜を形成する複合皮膜形成工程と、該複合皮膜の表面に80~250°Cのベーリング処理を施して該複合皮膜の含水量を15重量%以下にする工程と、有機樹脂膜を該複合皮膜の表面にラミネートする工程とを備えることを特徴とする2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の製造方法。

【請求項4】 請求項3に記載の表面処理アルミニウム材の製造方法であって、ベーリング処理を真空環境下で行うことを特徴とする2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、食品を収納するアルミニウム缶、特に清涼飲料、アルコール飲料等の飲料を収納するための2ピース缶の蓋材と缶本体に用いられる2ピース缶用の表面処理アルミニウム材及び2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルミニウム缶の製造方法としては、アルミニウム材を所定の形状に加工した後に塗装する場合と、塗装したアルミニウム材を加工する場合があるが、アルミニウムの2ピース缶については後者が一般的である。しかし、前記のような製造方法においては、加工の際に、加工油の塗布及びその脱脂の工程が必要であり、缶の製造コストの低減が困難ないという課題があった。また、飲料を収納したアルミニウム缶を長期間保存する場合は、その飲料にアルミニウムに対する腐食性があると、アルミニウムが腐食されて溶出し、アルミニウム臭が飲料に混入してしまうという課題があつた。

【0003】そこで最近では、上述の課題を解決する手段として、アルミニウム材の表面にリン酸クロメートの

皮膜を形成し、このリン酸クロメート皮膜の表面に有機樹脂膜をラミネートした2ピース缶用の表面処理アルミニウム材が採用されている。以下、従来の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の製造方法を説明する。

【0004】まず、アルミニウムまたはアルミニウム合金の素材に前処理を施す。この前処理は、素材の表面に付着した油脂分を除去し、素材表面の不均質な酸化物皮膜が除去できるものであればよく、アルカリエッチング等が適当である。次に、リン酸、クロム酸、及びフッ化物を主成分とする浴液にアルミニウム素材を浸漬するか、もしくはアルミニウム素材の表面に該浴液を噴霧することにより、アルミニウム材の表面に薄いゲル状のリン酸クロメートの非晶質皮膜を形成させる。

【0005】更に、リン酸クロメート皮膜を形成させた表面処理アルミニウム材に、有機樹脂膜をラミネートする。有機樹脂膜として、ポリエチレンとポリエチレンに第二成分を添加して融点を下げた接着層を持つ2層フィルムを用意し、これをリン酸クロメート皮膜の表面にその接着層を下にして積層し、この積層物を、2層フィルムの接着層の融点以上の温度に上げた加熱ローラに通過させてポリエチレンの2層フィルムをラミネートする。このようにして、2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を得る。

【0006】アルミニウム材の表面にポリエチレンのようないくつかの有機樹脂膜をラミネートすることで、アルミニウム材を加工する際の加工油の塗布が不要になり、缶の製造工程が簡略化できるので、缶の製造コストを低減できる。また、飲料が直接アルミニウムに接触しないので、飲料へのアルミニウム臭の混入を防ぐことができる。更に、リン酸クロメートの皮膜は、塗料膜等の有機質皮膜との密着性に優れているという特徴があるので、アルミニウム材への有機樹脂膜の密着性を高めることができ。更にまた、リン酸クロメート処理は、室温に近い温度で処理することができる、処理浴の管理が容易であり、作業効率も高く、連続処理に適しているという長所があるために、缶の製造コストを低く抑えができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を、開缶タブを備える2ピース缶の蓋材として加工して使用した場合には、有機樹脂膜の密着性が蓋材として要求される密着性を満たしていないために、缶を開缶したときに、開缶タブの周辺で有機樹脂膜が剥がれてフェザーリングと呼ばれる羽毛状の剥離が生じるという課題があつた。また、この剥離が大幅に生じると、有機樹脂膜が延びて切断されなくなり、開缶が困難になるという課題があつた。また最近では、アルミニウム材の節減の観点から2ピース缶の薄肉化が進められている。特にアルミニウム材を加工して2ピース缶の缶本体を得るには、絞り、曲げ、張り出

し、スクリュー加工といった加工が施されるために、加工の程度が大きくなっている。従って、従来の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材では、2ピース缶の缶本体を得るための加工の際に、有機樹脂膜の剥離が発生してしまい、加工密着性に劣るという課題があった。

【0008】更に、万一にも有機樹脂膜にビンホール等が発生した場合には、孔から侵入した飲料がリン酸クロメート皮膜に接触し、リン酸クロメート皮膜には人体に有害とされるC₁₀H₁₈O₄が含まれているので、食品衛生上好ましくないという課題があった。

【0009】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、有機樹脂膜の密着性に優れてフェザーリングが生じることなく、缶本体に加工した際に加工密着性に優れて有機樹脂膜の剥離が生じず、食品の衛生上においても問題を生じず、アルミニウム臭が飲料に混入することがない2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を提供することを目的とする。

【0010】更に、本発明は、有機樹脂膜の密着性に優れてフェザーリングを生じることなく、缶本体に加工した際に加工密着性に優れて有機樹脂膜の剥離が生じず、食品の衛生上においても問題を生じず、アルミニウム臭が飲料に混入することがない2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を迅速かつ多量に、低い製造コストで製造できる製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、以下の構成を採用した。請求項1に記載の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材は、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に、厚さが1 000～1 000 0人のペーマイト皮膜と、厚さが5 000～15 000人の無孔質陽極酸化皮膜とからなる含水量が15重量%以下の複合皮膜が形成され、前記無孔質陽極酸化皮膜はペーマイト皮膜の下地層として設けられていることを特徴とする。また、請求項2に記載の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材は、請求項1に記載の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の前記複合皮膜の表面に、有機樹脂膜をラミネートしてなることを特徴とする。

【0012】更に、請求項3に記載の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の製造方法は、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面にペーマイト処理を施してペーマイト皮膜を形成した後、硝酸、硝酸塩、アジピン酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩、マロン酸塩の群から選ばれる1種または2種以上からなる電解質水溶液により陽極酸化処理を施して前記ペーマイト皮膜の下地層として無孔質陽極酸化皮膜を形成する複合皮膜形成工程と、該複合皮膜の表面に80～250℃のペーベーキング処理を施して該複合皮膜の含水量を15重量%以下にする工程と、有機樹脂膜を該複合皮膜の表面にラミネートする工程とを備えることを特徴とする。請求項4に記載の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の製造方法は、請求項3

に記載の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の製造方法であって、ペーベーキング処理を真空環境下で行うことを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材について、その製造方法により詳しく説明する。本発明の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の素材となるアルミニウムまたはアルミニウム合金としては、特に限定されず、主に材料硬度の観点から、Al-Mn系の3 000系合金、Al-Mg系の5 000系合金が用いられているが、本発明の趣旨からは特に限定されるものではなく、各種圧延板が適用される。

【0014】また、これらの合金に溶体化処理、時効処理などの種々の調質処理を施したものも用いられる。さらに、これらのアルミニウム合金の表面にクラディングしたクラッド材も使用できる。本発明にあっては、これらの合金のなかでも、アルミニウムの2ピース缶の缶本体として使用される3 000系、若しくは蓋材として使用される5 000系が好ましい。

【0015】このような素材に対して前処理が施される。この前処理としては特に限定されず、要は素材の表面に付着した油脂分を除去し、素材表面の不均質な酸化物皮膜が除去できるものであればよい。例えば、弱アルカリ性の脱脂液による脱脂処理を施したのち、水酸化ナトリウム水溶液でアルカリエッティングをしたのち、硝酸水溶液中でデスマット処理を行う方法や、脱脂処理後に酸洗浄を行う方法などが適宜選択して用いられる。また、脱脂と同時に積極的にエッティングして材料が着色しない程度に表面を粗面化し、アンカーエff果を増すことも行われる。ここでエッティングとしては、水酸化ナトリウム等によるアルカリエッティング、硫酸、フッ化水素酸等による酸エッティング、硝酸等の酸性溶液中の電解によるエッティングが利用できる。

【0016】ついで、この前処理が施された素材を建浴水中でペーマイト処理を施すことにより、該素材の表面にペーマイト皮膜を形成する。建浴水としては、高温の水を使用できるが、特に、電気伝導度が0.1μS以下のイオン交換水を用いるのが、素材表面の黒変の防止とペーマイト皮膜を生成しやすいなどの点で好ましい。

【0017】ペーマイト処理の条件は、好ましくは80～100℃の範囲の温度に加熱した建浴水に5～120秒間浸漬し、より好ましくは100℃の建浴水に10～90秒間浸漬する。このような条件で処理することにより1 000～10 000人のペーマイト皮膜が形成される。建浴水には、アンモニア、アミン、アルコールアミン、アミド、トリエクノールアミン等のアルカリ添加剤を0.1～3%程度添加して用いるのが、ペーマイト皮膜の生成速度が速くなるなど点で好ましく、その場合、ペーマイト皮膜の膜厚が厚くなり過ぎないようにするた

め、ペーマイト処理時間はさらに60秒以下程度にする必要がある。

【0018】このようなペーマイト処理によってアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に、羽毛状の凹凸を有するペーマイト皮膜が形成される。ペーマイト皮膜の膜厚は、1000~10000Å、好ましくは3000~8000Å程度である。膜厚が1000Å未満であると、羽毛状の凹凸の形成が不十分でアンカー効果が得られず、缶体本体を加工した際の有機樹脂膜との加工密着性が十分に得られなくなる。一方、膜厚が10000Åを超えると、ベーキング処理によてもペーマイト膜が含有する水分の除去が十分に為され難く、有機樹脂膜をラミネートさせる際の加熱時に皮膜から水分が放出され、密着性を大きく低下してしまう。ベーキング処理が施される前のペーマイト皮膜の含水量は、1.5~3.0重量%である。

【0019】ついで、このペーマイト処理が施された素材を電解質溶液中で電解する陽極酸化処理を施すことにより、ペーマイト皮膜の下地層としての無孔質陽極酸化皮膜を形成することにより複合皮膜を形成する。陽極酸化処理は、プレス加工などの加工を施したものに対して行うこともできるが、コイル状などの未加工の状態のアルミニウムまたはアルミニウム合金に対して連続して行うことが好ましい。多量の素材に対して迅速に酸化処理を行うことが可能となるからである。

【0020】電解液としては、生成する無孔質陽極酸化皮膜を溶解しにくく、かつ無孔質の陽極酸化皮膜を生成する電解質である硼酸、硼酸塩、アジピン酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩、マロン酸塩の群から選ばれる1種または2種以上を溶解した皮膜溶解性の低い電解質水溶液が用いられる。これらの電解質のなかでも硼酸、硼酸塩、アジピン酸塩が好ましい。電解質水溶液中の電解質濃度は、2~150g/lが好ましい。電解質濃度が2g/lより濃度では皮膜むらが生じ易く、一方、150g/lを超えると溶解し難く沈澱を生じることがあるからである。電解浴の溶温は、40°C以上、好ましくは40°C~60°C、より好ましくは45~55°Cの範囲である。溶温が40°C未満では、電解質の溶解性が低く、液抵抗による電圧ロスが大きくなるからである。一方、溶温が60°Cを超えると、加热にコストを要するからである。また、溶温が45~55°Cであると、無孔質の陽極酸化皮膜の含水量を少なくするのに効果的である。また、電解質水溶液中の水素イオン濃度(pH)は、3~8の範囲が好ましい。pHが3より低いと陽極酸化皮膜は多孔質化する傾向になり、一方、pHが8を超えると陽極酸化皮膜が溶解されたり、陽極酸化膜の生成率が低下して所定の厚みが得られなくなるからである。

【0021】この電解浴中で、アルミニウムまたはアルミニウム合金素材は、連続あるいは断続であっても陽極となるように電源に接続されて電解される。陰極には不

溶性の導電材料が用いられる。

【0022】電解電流は、直流電流が用いられ直流電解では直流通密度0.3~1.0A/dm²程度である。電流密度が0.3A/dm²未満では陽極酸化皮膜の形成に長時間を要してしまい、コイル状の素材を迅速に連続して電解することができない。一方、1.0A/dm²を超えると、皮膜やけ等の表面欠損が生じ易くなる。電解時間は、2~5秒程度で目的とする皮膜厚さと電解条件により選択して電解が行われる。印加电压は、直流電流では、3~200V、好ましくは10~60Vの範囲とされる。電源装置などの点からは100V以下とすることが好ましく、このような低電圧での電解でも有機樹脂膜に対する優れた密着性が得られる。膜厚は電解時間により調整される。

【0023】このような陽極酸化処理によってペーマイト皮膜の下地層としての厚さの均一な無孔質陽極酸化皮膜が形成される。無孔質陽極酸化皮膜の膜厚は、50~1500Å、好ましくは200~500Å程度である。膜厚が50Å未満であると、皮膜の均一性が低下して有機樹脂との十分な密着性が得られない。一方、膜厚が1500Åを超えると、密着性には大きく影響しないが、アルミニウムの表面が皮膜による光の干渉により黄色、紫色、白色等に着色のすることから、外観品質上好ましくない。従って、膜厚は着色の生じない1500Å以下に抑える必要がある。

【0024】このようにして得られた陽極酸化皮膜は無孔質である。硫酸アルマイトのように多孔質皮膜の場合には、有機樹脂膜にビンホールが生じた際に、孔から腐食性のある飲料等が侵入して下地のアルミニウムが腐食されて溶出し、アルミニウム臭が飲料に混入する。無孔質皮膜であれば、バリヤー性が高く、アルミニウムの溶出が抑えられる。

【0025】ベーキング処理が施される前の無孔質陽極酸化皮膜の含水量は、1.5~2.5重量%程度である。

【0026】ついで、電解が終了後、形成された複合皮膜の表面に80~250°Cのベーキング処理を施すことにより、複合皮膜の含水量を1.5重量%以下、好ましくは3~1.2重量%にする。ベーキング処理温度が80°C未満であると、複合皮膜中の水分や、表面に吸着した水分子やガス等を除する効果が低く、含水量が1.5重量%以下の複合皮膜が得られにくい。一方、ベーキング処理温度が250°Cを超えると、アルミニウムまたはアルミニウム合金素材がなまつて強度等が大きく低下してしまう場合があるからである。

【0027】また、本発明のベーキング処理は、常圧下あるいは真空環境下のいずれでも行うことができるが、真空環境下で行う方がベーキング処理時間の短縮の点で好ましい。その理由は、ベーキング処理を真空環境下で行うと、複合皮膜中の水分の除去効率が良いからである。本発明のベーキング処理は、常圧下で行う場合、1

5秒以上、好ましくは20~60秒であり、真空環境下で行う場合、5秒以上、好ましくは10~30秒である。

【0028】ベーキング処理後の複合皮膜の含水量が15重量%を超えると、有機樹脂膜をラミネートさせる際の加熱時に皮膜から水分が放出され、密着性を大きく低下させてしまうために、15重量%以下とする必要がある。

【0029】有機樹脂膜のラミネートは、特にその条件が限定されることはないが、適当な有機樹脂膜を用意し、これをベーキング処理したアルミニウム材の複合皮膜の表面に積層し、この積層物、有機樹脂膜の融点以上の温度に上げた加熱ローラ等に通してさせて有機樹脂膜を熱融着させる。ローラによってかけられる線圧は有機樹脂膜の材質や厚み等により適当に決定される。このようにして、有機樹脂膜をラミネートした2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を作製する。有機樹脂膜としては、ポリエチレンとポリエチレンに第二成分を添加して融点を下げた接着層を持つ2層フィルム、ポリエステル及びポリエスティルにフタル酸やテレフタル酸等の第2成分を加えたものがある。また、加熱ローラの他に、ヒートプレス等によってもラミネートが可能である。

【0030】本発明の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材は、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に、ペーマイト皮膜と無孔質陽極酸化皮膜とからなる複合皮膜が形成され、更に、有機樹脂膜がラミネートされたものであり、従来のリン酸クローム皮膜の上有機樹脂がラミネートされた2ピース缶用の表面処理アルミニウム材と比べて、ペーマイト皮膜と有機樹脂膜との親和性がより高く、ペーマイト皮膜の羽毛状の凹凸によるアンカー効果により、有機樹脂膜との密着性に優るために、缶タブを備える缶蓋として加工しこれを開缶したときに、開缶タブの周辺で有機樹脂膜が剥がれるフェザーリングが発生せず、また、大幅なフェザーリングにより有機樹脂膜が延びて切断されないことがないので、開缶が困難になることもない。更に、本発明の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材は、2ピース缶の缶本体を得るために、絞り、曲げ、張り出し、スクリー加工といった加工が施されても、ペーマイト皮膜の羽毛状の凹凸によるアンカー効果により有機樹脂膜の加工密着性が高く、有機樹脂膜の剥離が発生しない。

【0031】また、無孔質陽極酸化皮膜は厚さが50~1500Åのものであるので、皮膜の均一性が十分で加工密着性も良好であり、アルミニウムの表面が皮膜による光の干渉により黄色、紫色、白色等に着色することもない。また、複合皮膜中の水分量が15重量%以下であるので、ラミネートにおける加熱によっても複合皮膜から水分が放出され密着性が低下することなく、良好な密着性が保たれ、フェザーリングを防ぐことができるとともに、缶本体に加工する際にも、良好な加工密着性

が保たれるので有機樹脂膜が剥離することはない。

【0032】また、本発明で形成される陽極酸化皮膜は無孔質のもので、50~1500Åの膜厚を有し耐食性が高いために、万一に有機樹脂膜にピンホールが発生した場合においても、腐食性の飲料が下地のアルミニウムと接触して溶解させることができないので、飲料にアルミニウム臭が混入することはない。更に、本発明で形成されるペーマイト皮膜と陽極酸化皮膜は、人体に有害なCrが含まれないので、食品衛生上においても問題がない。

【0033】

【実施例】以下、本発明を、実施例および比較例により、具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0034】(実施例1) アルミニウム合金としてJ1S3003合金を用い、弱エッチング性の脱脂剤で脱脂処理した後、100°Cのイオン交換水に10秒間浸漬することにより、アルミニウム合金の表面にペーマイト皮膜を形成した。次に、50g/lの硼酸と50g/lのアジピン酸アノニウムを溶解した電解質水溶液で、電流密度1.5A/dm²、50°C、2秒の電解を施し、アルミニウム合金のペーマイト皮膜の下地層としての無孔質陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、合金を水洗し、160°C、20秒のベーキング処理を施し、複合皮膜を有する表面処理アルミニウム材を得た。更に、ポリエチレンとポリエチレンにフタル酸を添加して融点を下げた接着層を持つ厚さ1.2μmの2層フィルムを、複合皮膜の表面に接着層を下にして積層し、180~220°Cに上げた加熱ローラで線圧1.3~18kg/cm²で加圧してポリエチレン膜をラミネートして、2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を得た。

【0035】(実施例2) 100°Cのイオン交換水に2秒間浸漬することにより、アルミニウム合金の表面にペーマイト皮膜を形成させ、更に、50g/lの硼酸と50g/lのアジピン酸アノニウムを溶解した電解質水溶液で、電流密度2.0A/dm²、50°C、6秒の電解を施して無孔質陽極酸化皮膜を形成し、160°C、20秒のベーキング処理を施して表面処理アルミニウム材を得たこと以外は実施例1と同様にして2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を得た。

【0036】(実施例3) 100°Cのイオン交換水に30秒間浸漬することにより、アルミニウム合金の表面にペーマイト皮膜を形成させ、更に、50g/lの硼酸と10g/lのフタル酸水素カリウムを溶解した電解質水溶液で、電流密度4.0A/dm²、50°C、5秒の電解を施して無孔質陽極酸化皮膜を形成し、200°C、7秒のベーキング処理を施して表面処理アルミニウム材を得たこと以外は実施例1と同様にして2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を得た。

【0037】(実施例4) 100°Cのイオン交換水に25秒間浸漬することにより、アルミニウム合金の表面に

ペーマイト皮膜を形成させ、更に、 $50\text{ g}/1$ の硼酸と $10\text{ g}/1$ のフタル酸水素カリウムを溶解した電解質水溶液で、電流密度 $4.0\text{ A}/\text{dm}^2$ 、 50°C 、6秒の電解を施して無孔質陽極酸化皮膜を形成し、 130°C 、30秒のベーキング処理を施して表面処理アルミニウム材を得たこと以外は実施例1と同様にして2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を得た。

【0038】(比較例1) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、 50°C 、 10% の水酸化ナトリウム水溶液で、2分間エッティング処理し水洗し、室温、 10% の硝酸に1分間浸漬しデスマットした後、 1.5 M 硫酸で、 $1.5\text{ A}/\text{dm}^2$ で、 20°C 、3秒の電解を施し、アルミニウム合金の表面に多孔質陽極酸化皮膜を形成させた後に、 100°C のイオン交換水で5分間封孔処理し、水洗して、表面処理アルミニウム材を得た。更に、ポリエチレンとポリエチレンにフタル酸を添加して融点を下げる接着層を持つ厚さ $1.2\mu\text{m}$ の2層フィルムを、多孔質陽極酸化皮膜の表面に接着層を下にして積層し、 $180\sim220^\circ\text{C}$ に上げた加熱ローラで織圧 $1.3\sim1.7\text{ kg}/\text{cm}^2$ で加圧してポリエチレン膜をラミネートして、2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を得た。

【0039】(比較例2) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、 50°C 、 10% の水酸化ナトリウム水溶液で、2分間エッティング処理し水洗し、室温、 10% の硝酸に1分間浸漬しデスマットした後、クロム酸クロームート(商品名アロジン)を溶解した 55°C の溶液をアルミニウム合金に $3\sim4$ 秒間噴霧した後に、水洗し、 70°C のドライヤーで乾燥することにより $20\text{ mg/g}/\text{m}^2$ の付着量のリン酸クロームート皮膜が形成された表面処理アルミニウム材を得た。更に、ポリエチレンとポリエチレンにフタル酸を添加して融点を下げる接着層を持つ厚さ $1.2\mu\text{m}$ の2層フィルムを、リン酸クロームート皮膜の表面に接着層を下にして積層し、 $180\sim220^\circ\text{C}$ に上げた加熱ローラで織圧 $1.3\sim1.7\text{ kg}/\text{cm}^2$ で加圧してポリエチレン膜をラミネートして、2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を得た。

【0040】(比較例3) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、 $50\text{ g}/1$ の硼酸と $50\text{ g}/1$ のアジピン酸アンモニウムを溶解した電解質水溶液で、電流密度 $2.0\text{ A}/\text{dm}^2$ 、 50°C 、4秒の電解を施し、アルミニウム合金の表面に無孔質陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、合金を水洗し、 130°C 、15秒のベーキング処理を施し、表面処理アルミニウム材を得た。更に、ポリエチレンとポリエチレンにフタル酸を添加して融点を下げる接着層を持つ厚さ $1.2\mu\text{m}$ の2層フィルムを、リン酸クロームート皮膜の表面に接着層を下にして積層し、 $180\sim220^\circ\text{C}$ に上げた加熱ローラで織圧 $1.3\sim1.7\text{ kg}/\text{cm}^2$ で加圧してポリエチレン膜をラミネートして、2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を得た。

ウム材を得た。

【0041】(比較例4) 100°C のイオン交換水に5秒間浸漬すること以外は実施例3と同様にして2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を得た。

【0042】(比較例5) 100°C のイオン交換水に8秒間浸漬すること以外は実施例3と同様にして2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を得た。

【0043】(比較例6) 100°C のイオン交換水に12秒間浸漬することにより、アルミニウム合金の表面にペーマイト皮膜を形成させ、更に、 $50\text{ g}/1$ の硼酸と $50\text{ g}/1$ のアジピン酸アンモニウムを溶解した電解質水溶液で、電流密度 $1.5\text{ A}/\text{dm}^2$ 、 50°C 、3秒の電解を施して無孔質陽極酸化皮膜を形成し、 70°C 、30秒のベーキング処理を施して表面処理アルミニウム材を得たこと以外は実施例1と同様にして2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を得た。

【0044】(比較例7) 100°C のイオン交換水に12秒間浸漬することにより、アルミニウム合金の表面にペーマイト皮膜を形成させ、更に、 $50\text{ g}/1$ の硼酸と $50\text{ g}/1$ のアジピン酸アンモニウムを溶解した電解質水溶液で、電流密度 $0.3\text{ A}/\text{dm}^2$ 、 50°C 、15秒の電解を施して無孔質陽極酸化皮膜を形成し、 150°C 、20秒のベーキング処理を施して表面処理アルミニウム材を得たこと以外は実施例1と同様にして2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を得た。

【0045】(比較例8) 100°C のイオン交換水に15秒間浸漬することにより、アルミニウム合金の表面にペーマイト皮膜を形成させ、更に、 $50\text{ g}/1$ の硼酸と $2\text{ g}/1$ のアジピン酸アンモニウムを溶解した電解質水溶液で、電流密度 $2.0\text{ A}/\text{dm}^2$ 、 50°C 、10秒の電解を施して無孔質陽極酸化皮膜を形成し、 150°C 、20秒のベーキング処理を施して表面処理アルミニウム材を得たこと以外は実施例1と同様にして2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を得た。

【0046】(実験例) 実施例1~4、比較例1~8で得られた2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の複合皮膜の含水量を熱重量分析によって測定した。

【0047】また、得られた2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を缶タブを備える缶蓋に加工して、缶タブを開いた際のポリエチレン膜の割れの程度をフェザーリング性として測定した。その結果を下記表1に示す。評価基準は、剥離しなかったものを(○)、 $0.1\sim0.5\text{ mm}$ 程度剥離したものを(△)、 0.6 mm 以上剥離したものを(×)とした。

【0048】更に、2ピース缶用の表面処理アルミニウム材にD1加工を施して缶の本体に加工した際の、ポリエチレン膜の剥離の程度を目視により加工密着性として評価した。その結果を下記表1に示す。評価基準は、剥離がないものを(○)、わずかに剥離があるものを(△)、剥離が多いものを(×)とした。

【0049】

【表1】

	ペーマイト皮膜		複合化皮膜		複合皮膜 含水量(%)	フェザーリング性	加工密着性
	膜厚(Å)	形態	膜厚(Å)	形態			
実施例1	1200	羽毛状	150	無孔質	4.0	○	○
実施例2	3500	羽毛状	300	無孔質	5.0	○	○
実施例3	8000	羽毛状	500	無孔質	10.0	○	○
実施例4	5000	羽毛状	1200	無孔質	6.0	○	○
比較例1	-	-	300	多孔質	40.0	×	×
比較例2	-	-	(*)1	-	-	×	×
比較例3	-	-	900	無孔質	0.5	○	△
比較例4	500	羽毛状	500	無孔質	4.0	○	△
比較例5	12000	羽毛状	500	無孔質	17.0	×	×
比較例6	1500	羽毛状	200	無孔質	18.0	×	×
比較例7	1500	羽毛状	30	無孔質	5.0	△	△
比較例8	3000	羽毛状	2000	無孔質	5.0	○	○

(*)1 比較例5はリン酸クロメート処理したものであり、皮膜量は2.0 g/m²である。

【0050】更に、比較例7で得られた2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を、缶タブを備える缶蓋に加工し、これを飲料缶に取り付けてリキューを入れて14日間保存した後に、開缶して味覚でアルミニウム臭の混入を判定したところ、アルミニウム臭が確認された。また、比較例8で得られた2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の表面には着色が見られた。

【0051】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の表面処理アルミニウム材は、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に、厚さが50～15000 Åのペーマイト皮膜と、厚さが50～15000 Åである無孔質陽極酸化皮膜とからなる含水量が1.5%以下である複合被膜が形成されているので、有機樹脂膜との密着性を高めることができ、缶タブにおけるフェザーリングを防ぐとともに、加工密着性が高いので、缶本体に加工した後の有機樹脂膜の剥離を防ぐことができる。また、フェザーリングを防ぐことが可能である、有機樹脂膜が延びて切断されず、開缶が困難になることがない。

【0052】また、本発明の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材は、前記表面処理アルミニウム材の複合皮

膜の表面に有機樹脂膜をラミネートしているので、アルミニウムが飲料に溶出することなく、アルミニウム臭の混入を防ぐことができる。また、食品衛生上も問題になることはない。

【0053】更に、本発明の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の製造方法によれば、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面にペーマイト皮膜を形成する工程と、有機樹脂膜を該複合皮膜の表面にラミネートする工程とを備えており、これらの工程はアルミニウム材等のコイルを供給することにより連続して行うことが可能であるので、フェザーリングを防ぎ、加工密着性が高く、アルミニウム臭の混入のない2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を、迅速かつ多量に、低いコストで製造できる。更にまた、本発明の2ピース缶用の表面処理アルミニウム材の製造方法によれば、前記ペーマイク処理を真空環境下で行うので、複合皮膜の水分を迅速に除去することが可能であり、迅速かつ多量に、2ピース缶用の表面処理アルミニウム材を製造できる。

【手続補正書】

【提出日】平成9年10月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】ベーリング処理が施される前の複合酸化皮膜の含水量は、15～25重量%程度である。